



B/K

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C11D 7/50, C23G 5/028, G03G 11/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/31214  (43) Date de publication internationale: 24 juin 1999 (24.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/08160  (22) Date de dépôt international: 12 décembre 1998 (12.12.98)  (30) Données relatives à la priorité: 9701016 15 décembre 1997 (15.12.97) BE		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): SOLVAY (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).  (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): BARTHELEMY, Pierre [BE/BE]; Rue Fond du Village 23 A, B-1315 Pietrebais (BE). DOURNEL, Pierre [FR/BE]; Rue des Chevaliers 6, B-1050 Bruxelles (BE).		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises.</i>	
(74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).			

(54) Title: COMPOSITIONS COMPRISING PERFLUOROBUTYL METHYL ETHER AND USE OF SAID COMPOSITIONS

(54) Titre: COMPOSITIONS COMPRENANT DU PERFLUOROBUTYL METHYL ETHER ET UTILISATION DE CES COMPOSITIONS

## (57) Abstract

The invention concerns azeotropic and pseudo-azeotropic compositions formed by perfluorobutyl methyl ether with esters capable of being used in particular as solvent for cleaning and removing flux from electronic components, degreasing metals, eliminating water adsorbed at the surface of solids and fixing a toner on a printing base.

## (57) Abrégé

Le perfluorobutyl méthyl éther forme des compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques avec des esters. Ces compositions sont utilisables notamment comme solvant pour le nettoyage et le défluxage de composants électroniques, pour le dégraissage des métaux, pour l'élimination d'eau adsorbée à la surface de solides et pour le fixage d'un toner à un support d'impression.

"Express Mail" mailing label  
number EK219415115  
Date of Deposit  
- JUNE 13, 2000 -  
I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Address" service under 37CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to the  
Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, D.C. 20231  
-Eileen B. Doherty-  
(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)  
(Signature of person mailing paper or fee)

INTERNATIONAL APPLICATION -with- Search Report

S-97/51

(5129\*40)

Compositions comprenant du perfluorobutyl méthyl  
éther et utilisation de ces compositions

L'invention concerne des compositions comprenant du perfluorobutyl méthyl éther ( $C_4F_9-O-CH_3$ ) et l'utilisation de ces compositions, notamment comme agent de nettoyage ou de séchage de surfaces solides.

5      Les hydrocarbures chlorofluorés complètement halogénés (CFC), en particulier le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC-113), sont largement utilisés comme solvants dans l'industrie pour le dégraissage et le nettoyage de surfaces diverses, particulièrement pour des pièces solides de forme compliquée et difficiles à nettoyer. Outre leur utilisation en électronique, dans le nettoyage des  
10     flux de soudure pour éliminer le flux décapant qui adhère aux circuits imprimés, ils sont également classiquement utilisés pour dégraisser des pièces métalliques ou pour nettoyer des pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision. Dans ces diverses applications, le CFC-113 est le plus souvent associé à d'autres solvants organiques, de préférence sous forme de compositions azéotropiques ou  
15     pseudo-azéotropiques ayant sensiblement la même composition dans la phase vapeur et dans la phase liquide, de sorte qu'elles peuvent être aisément employées au reflux.

20     Des compositions à base de CFC-113 sont aussi classiquement utilisées comme agent dessicatif, afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de pièces solides.

Toutefois, le CFC-113, de même que d'autres chlorofluoroalcanes complètement halogénés, est aujourd'hui suspecté d'être impliqué dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

25     En conséquence, il y a actuellement un besoin urgent de trouver de nouvelles compositions, n'ayant pas d'influence néfaste sur la couche d'ozone.

Les composés hydrofluorés exempts de chlore sont totalement inertes vis-à-vis de la couche d'ozone stratosphérique et l'on constate une utilisation de plus en plus large de ces composés dans de nombreuses applications au détriment des composés porteurs d'atomes de chlore.

30     A cette fin, la demande de brevet WO 96/36689 propose des compositions azéotropiques de perfluorobutyl méthyl éther avec un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcanes linéaires ou ramifiés cycliques ou acycliques

comportant de 6 à 8 atomes de carbone, les éthers cycliques ou acycliques  
comportant de 4 à 6 atomes de carbone, les cétones comportant 3 atomes de  
carbone, les alcanes chlorés comportant 1,3 ou 4 atomes de carbone, les alcènes  
chlorés comportant 2 à 3 atomes de carbone, les alcools comportant 1 à 4 atomes  
5 de carbone, les alcools partiellement fluorés comportant 2 à 3 atomes de carbone,  
le 1-bromopropane, l'acetonitrile, le HCFC-225ea, et le HCFC-225cb.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir d'autres compositions  
formant éventuellement des azéotropes ou des pseudo-azéotropes, qui soient  
particulièrement performantes lorsqu'elles sont utilisées comme agent de  
10 nettoyage dans des procédés de nettoyage par solvant. L'invention a encore pour  
objet de telles compositions possédant des propriétés particulièrement adaptées  
au nettoyage de cartes de circuits imprimés. Un autre objectif de l'invention est  
de fournir de telles compositions dépourvues d'effet destructeur vis-à-vis de la  
couche d'ozone.

15 L'invention a également pour objet des compositions possédant des  
propriétés particulièrement adaptées comme agent fixateur d'un toner à un  
support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de  
documents.

La présente invention concerne dès lors des compositions comprenant un  
20 perfluorobutyl méthyl éther et un cosolvant. Elle concerne plus particulièrement  
les compositions comprenant un perfluorobutyl méthyl éther de formule générale  
 $C_4F_9-O-CH_3$  où  $C_4F_9$  est une chaîne perfluorée linéaire ou ramifiée et un  
solvant organique possédant une fonction ester. Le  $CF_3-(CF_2)_3-O-CH_3$ , le  
 $(CF_3)_2CF-CF_2-O-CH_3$  et leurs mélanges sont les perfluorobutyl méthyl éthers  
25 préférés. Dans la suite de l'exposé, le terme "perfluorobutyl méthyl éther" est  
utilisé pour désigner un mélange de ces 2 composés, commercialisé par 3M sous  
la dénomination HFE-7100. A titre d'exemple de composés organiques  
comportant une fonction ester, on peut citer le formiate de méthyle, le formiate  
d'éthyle, le formiate de propyle, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate  
30 de propyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le propionate de  
propyle.

Le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate de méthyle et l'acétate  
d'éthyle sont préférés. Le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle et l'acétate de  
méthyle sont particulièrement préférés.

35 Fondamentalement, l'état thermodynamique d'un fluide est défini par quatre  
variables interdépendantes : la pression (P), la température (T), la composition de

la phase liquide (X) et la composition de la phase gazeuse (Y). Un azéotrope vrai est un système particulier à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, la composition de la phase liquide X est exactement égale à la composition de la phase gazeuse Y.

- 5 Un pseudo-azéotrope est un système à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est实质上 égal à Y. En pratique, cela signifie que les constituants de tels systèmes azéotropiques et pseudo-azéotropiques ne peuvent pas être séparés facilement par distillation et dès lors leur composition reste实质上 constante dans les opérations de 10 nettoyage par solvant, ainsi que dans les opérations de récupération de solvants usagés par distillation.

Aux fins de la présente invention, on entend par mélange pseudo-azéotropique, un mélange de deux constituants dont le point d'ébullition (à une pression donnée) diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,5 °C 15 au maximum. Les mélanges dont le point d'ébullition diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,2 °C au maximum sont préférés. Les mélanges dont le point d'ébullition diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,1 °C au maximum sont particulièrement préférés.

Les teneurs en perfluorobutyl méthyl éther et en ester dans les compositions 20 selon l'invention peuvent varier dans de larges mesures, selon l'utilisation envisagée.

Généralement, les compositions selon l'invention contiennent au moins 1 % en poids de perfluorobutyl méthyl éther. Elles en contiennent avantageusement au moins 5 %. De manière particulièrement préférée, elles en contiennent au 25 moins 10 %. Elles peuvent en contenir jusqu'à 99 %. Le plus souvent, elles en contiennent au plus 95 %.

Des compositions selon l'invention tout particulièrement préférées sont celles qui contiennent le perfluorobutyl méthyl éther et un ester dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope à point 30 d'ébullition minimum.

Les compositions des mélanges azéotropiques selon l'invention ont été estimées sur base des résultats des mesures expérimentales présentées dans les exemples ci-après.

Le perfluorobutyl méthyl éther et l'acétate de méthyle forment un azéotrope 35 ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 21 à 52 % en poids d'acétate de méthyle. Les compositions binaires contenant

environ de 28 à 48 % en poids d'acétate de méthyle sont préférées. Sous une pression de 102,3 kPa, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 61 % en poids de perfluorobutyl méthyl éther et d'environ 39 % en poids d'acétate de méthyle constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 52,6 °C. Cette composition est tout particulièrement préférée.

Le perfluorobutyl méthyl éther et le formiate d'éthyle forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 22 à 53 % en poids de formiate d'éthyle. Les compositions binaires contenant environ de 26 à 46 % en poids de formiate d'éthyle sont préférées. Sous une pression de 102,6 kPa, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 68 % en poids de perfluorobutyl méthyl éther et d'environ 32 % en poids de formiate d'éthyle constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 50,2 °C. Cette composition est tout particulièrement préférée.

Le perfluorobutyl méthyl éther et le formiate de méthyle forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient environ de 40 à 92 % en poids de formiate de méthyle. Les compositions binaires contenant environ de 59 à 80 % en poids de formiate de méthyle sont préférées. Sous une pression de 102,2 kPa, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 36 % en poids de perfluorobutyl méthyl éther et d'environ 64 % en poids de formiate de méthyle constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 31,2 °C. Cette composition est tout particulièrement préférée.

Divers additifs peuvent éventuellement être présents dans les compositions selon l'invention. Les compositions selon l'invention peuvent ainsi contenir des stabilisants, des agents tensioactifs ou tous autres additifs permettant d'améliorer les performances des compositions selon l'invention lors de leur utilisation. La nature et la quantité de ces additifs sont fonction de l'utilisation envisagée et sont aisément définies par l'homme du métier. En règle générale, la quantité d'additifs présente dans les compositions selon l'invention ne dépasse pas environ 20 % du poids de la composition, le plus souvent pas plus de 10 %.

Les compositions selon l'invention présentent un point d'ébullition adéquat pour remplacer les compositions à base de CFC-113 dans les appareillages de nettoyage existants. En ce qui concerne son impact sur l'environnement, le perfluorobutyl méthyl éther apparaît particulièrement intéressant, puisqu'il présente un potentiel de destruction de l'ozone nul. Les compositions selon

l'invention sont en outre inertes à l'encontre des différents types de surfaces à traiter, que celles-ci soient en métal, en plastique ou en verre.

Les compositions selon l'invention peuvent dès lors être utilisées dans les mêmes applications et selon les mêmes techniques que les compositions antérieures à base de CFC-113. En particulier, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme agent de nettoyage, solvant, dégraissant, défluxant ou dessicatif.

L'invention concerne dès lors aussi l'utilisation des compositions selon l'invention comme agent de nettoyage, comme agent dégraissant de surfaces solides, comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés, contaminées par un flux décapant et des résidus de ce flux ou comme agent dessicatif pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides.

Le perfluorobutyl méthyl éther, les compositions en contenant, et en particulier, les compositions selon l'invention, peuvent également être utilisées comme agent fixateur d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents.

Des compositions à base de perfluorobutyl méthyl éther utilisables comme agent fixateur d'un toner sont des compositions contenant un hydrofluorocarbure en C3-C6. Par hydrofluorocarbure en C3-C6, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, constitués uniquement de carbone, de fluor et d'hydrogène, comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. Des exemples typiques d'hydrofluorocarbures en C3-C6 sont des hydrofluoroalcanes tels que le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et le 1,1,1,2,2,3,4,6,6,6-décafluoropentane (HFC-43-10mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient particulièrement bien. De préférence, on utilise des compositions ternaires perfluorobutyl méthyl éther/ester/hydrofluorocarbure en C3-C6.

L'invention concerne dès lors aussi l'utilisation du perfluorobutyl méthyl éther, des compositions en contenant, et en particulier, des compositions selon l'invention comme agent fixateur d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents.

Les exemples ci-après, non limitatifs, illustrent l'invention de manière plus détaillée.

**Exemples 1-3**

Pour mettre en évidence l'existence de compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques selon l'invention entre le perfluorobutyl méthyl éther et un ester, on a utilisé un appareillage en verre constitué d'un flacon bouilleur de 50 ml surmonté d'un condenseur à reflux. La température du liquide a été mesurée au moyen d'un thermomètre plongeant dans le flacon.

Une quantité de perfluorobutyl méthyl éther pur déterminée avec précision a été chauffée sous une pression connue jusqu'à ébullition, puis de petites quantités d'ester, pesées avec précision, ont été progressivement introduites dans le flacon au moyen d'une seringue, via une tubulure latérale.

La détermination de la composition azéotropique a été réalisée par un relevé de l'évolution de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa composition.

Ces mesures ont été réalisées pour des mélanges contenant du perfluorobutyl méthyl éther et des quantités croissantes d'acétate de méthyle (exemple 1), de formiate d'éthyle (exemple 2) et de formiate de méthyle (exemple 3).

La pression à laquelle les mesures ont été prises est mentionnée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.

Tableau I

Exemple 1 Composition perfluorobutyl méthyl éther /acétate de méthyle (Pression : 102,3 kPa)		Exemple 2 Composition perfluorobutyl méthyl éther /formiate d'éthyle (Pression : 102,6 kPa)		Exemple 3 Composition perfluorobutyl méthyl éther /formiate de méthyle (Pression : 102,2 kPa)	
% en poids d'acétate de méthyle	T°éb (°C)	% en poids de formiate d'éthyle	T°éb (°C)	% en poids de formiate de méthyle	T°éb (°C)
0	60,2	0	60,2	0	60,2
1,86	58,8	1,98	58,2	0,92	57,2
2,78	58	3,40	56,8	4,49	49
3,76	57,6	4,96	55,6	7,08	44,4
4,88	56,8	6,83	54,6	8,95	42
7,29	55,6	9,26	53,4	18,55	35
9,69	54,8	12,16	52,4	22,91	33,8
13,72	53,8	13,95	52	34,50	32,4
16,74	53,4	16,07	51,6	39,66	31,8
19,03	53,3	18,74	51,2	45,22	31,6
21,44	53,1	22,24	50,8	51,69	31,4
24,26	53	26,47	50,4	63,96	31,2
33,96	52,8	31,44	50,2	79,91	31,3
39,11	52,6	40,10	50,4	87,66	31,4
44,32	52,7	49,47	50,6	90,82	31,6
48,58	52,8	54,13	50,8	93,31	31,8
52,68	53,2	67,56	51,2	95,47	32
		79,09	52,2		

REVENDEICATIONS

1 - Composition comprenant au moins un perfluorobutyl méthyl éther de formule C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-O-CH<sub>3</sub> dans laquelle C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> représente une chaîne perfluorée linéaire ou branchée et au moins un ester.

5 2 - Composition selon la revendication 1 dans laquelle le perfluorobutyl méthyl éther est choisi parmi le CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>, le (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-CF<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> et leurs mélanges.

10 3 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'ester est choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle.

4 - Composition azéotropique ou pseudo-azéotropique selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'ester est choisi parmi l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle.

15 5 - Composition selon la revendication 4 contenant environ 21 à 52 % en poids d'acétate de méthyle ou environ 22 à 53 % en poids de formiate d'éthyle ou environ 40 à 92 % en poids de formiate de méthyle.

6 - Composition selon la revendication 4 contenant environ 28 à 48 % en poids d'acétate de méthyle ou environ 26 à 46 % en poids de formiate d'éthyle ou environ 59 à 80 % en poids de formiate de méthyle.

20 7 - Composition azéotropique à point d'ébullition minimum selon la revendication 4, composée d'environ 61 % en poids de perfluorobutyl méthyl éther et d'environ 39 % en poids d'acétate de méthyle, dont le point d'ébullition est d'environ 52,6 °C sous une pression de 102,3 kPa.

25 8 - Composition azéotropique à point d'ébullition minimum selon la revendication 4, composée d'environ 68 % en poids de perfluorobutyl méthyl éther et d'environ 32 % en poids de formiate d'éthyle, dont le point d'ébullition est d'environ 50,2 °C sous une pression de 102,6 kPa.

9 - Composition azéotropique à point d'ébullition minimum selon la revendication 4, composée d'environ 36 % en poids de perfluorobutyl méthyl

- 9 -

éther et d'environ 64 % en poids de formiate de méthyle, dont le point d'ébullition est d'environ 31,2 °C sous une pression de 102,2 kPa.

10 - Utilisation des compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme agent de nettoyage, 5 comme agent dégraissant de surfaces solides, comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés contaminées par un flux décapant et des résidus de ce flux ou comme agent dessicatif pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides.

11 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, contenant en outre un hydrofluorocarbure en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>.

10 12 - Utilisation du perfluorobutyl méthyl éther, des compositions en contenant, et en particulier, des compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11 comme agent fixateur d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 98/08160

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C11D7/50 C23G5/028 G03G11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C11D C23G G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 22356 A (MINNESOTA MINING & MFG) 25 July 1996 see page 17, line 20 - page 18, line 12; claims 1-4; examples ---	1-3, 10, 11
Y	WO 96 36689 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 November 1996 cited in the application see claim 1 ---	1-11
Y	WO 96 36688 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 November 1996 see page 3, line 19 - page 4, line 17; claims 1, 6 ---	1-11
A	WO 97 28229 A (DU PONT) 7 August 1997 see page 7, line 1 - line 23; claims 1-4, 11-13; examples ---	1, 2, 4-11 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 1999

Date of mailing of the international search report

29/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Jtional Application No  
PCT/EP 98/08160

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 784 238 A (SOLVAY) 16 July 1997 see claims -----	1,11,12
A	US 5 674 825 A (BUCHWALD HANS ET AL) 7 October 1997 see claims -----	1,12
P,X	US 5 769 935 A (SWAN ELLEN LOUISE) 23 June 1998 see the whole document -----	1-8,12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 98/08160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9622356	A 25-07-1996	CA 2210993 A CN 1177374 A EP 0804537 A JP 10512609 T AU 5797296 A CA 2239523 A EP 0882124 A WO 9722683 A		25-07-1996 25-03-1998 05-11-1997 02-12-1998 14-07-1997 26-06-1997 09-12-1998 26-06-1997
WO 9636689	A 21-11-1996	CA 2219233 A CN 1184502 A EP 0828815 A JP 10510579 T US 5827812 A		21-11-1996 10-06-1998 18-03-1998 13-10-1998 27-10-1998
WO 9636688	A 21-11-1996	CA 2218890 A CN 1184501 A EP 0826028 A US 5814595 A		21-11-1996 10-06-1998 04-03-1998 29-09-1998
WO 9728229	A 07-08-1997	US 5827446 A EP 0877780 A		27-10-1998 18-11-1998
EP 0784238	A 16-07-1997	BE 1009964 A AU 7654596 A CA 2195232 A JP 9197723 A US 5714298 A		04-11-1997 24-07-1997 16-07-1997 31-07-1997 03-02-1998
US 5674825	A 07-10-1997	DE 4425066 A AU 688909 B AU 2497595 A EP 0700988 A SG 45105 A US 5888688 A		18-01-1996 19-03-1998 25-01-1996 13-03-1996 16-01-1998 30-03-1999
US 5769935	A 23-06-1998	WO 9824003 A		04-06-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .. de Internationale No  
PCT/EP 98/08160

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C11D7/50 C23G5/028 G03G11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C11D C23G G03G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 22356 A (MINNESOTA MINING & MFG) 25 juillet 1996 voir page 17, ligne 20 - page 18, ligne 12; revendications 1-4; exemples ---	1-3,10, 11
Y	WO 96 36689 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 novembre 1996 cité dans la demande voir revendication 1 ---	1-11
Y	WO 96 36688 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 novembre 1996 voir page 3, ligne 19 - page 4, ligne 17; revendications 1,6 ---	1-11
A	WO 97 28229 A (DU PONT) 7 août 1997 voir page 7, ligne 1 - ligne 23; revendications 1-4,11-13; exemples ---	1,2,4-11 -/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Grittern, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. .... de Internationale No
PCT/EP 98/08160

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 784 238 A (SOLVAY) 16 juillet 1997 voir revendications -----	1,11,12
A	US 5 674 825 A (BUCHWALD HANS ET AL) 7 octobre 1997 voir revendications -----	1,12
P,X	US 5 769 935 A (SWAN ELLEN LOUISE) 23 juin 1998 voir le document en entier -----	1-8,12

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Ref. de Internationale No

PCT/EP 98/08160

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9622356 A	25-07-1996	CA 2210993 A CN 1177374 A EP 0804537 A JP 10512609 T AU 5797296 A CA 2239523 A EP 0882124 A WO 9722683 A	25-07-1996 25-03-1998 05-11-1997 02-12-1998 14-07-1997 26-06-1997 09-12-1998 26-06-1997
WO 9636689 A	21-11-1996	CA 2219233 A CN 1184502 A EP 0828815 A JP 10510579 T US 5827812 A	21-11-1996 10-06-1998 18-03-1998 13-10-1998 27-10-1998
WO 9636688 A	21-11-1996	CA 2218890 A CN 1184501 A EP 0826028 A US 5814595 A	21-11-1996 10-06-1998 04-03-1998 29-09-1998
WO 9728229 A	07-08-1997	US 5827446 A EP 0877780 A	27-10-1998 18-11-1998
EP 0784238 A	16-07-1997	BE 1009964 A AU 7654596 A CA 2195232 A JP 9197723 A US 5714298 A	04-11-1997 24-07-1997 16-07-1997 31-07-1997 03-02-1998
US 5674825 A	07-10-1997	DE 4425066 A AU 688909 B AU 2497595 A EP 0700988 A SG 45105 A US 5888688 A	18-01-1996 19-03-1998 25-01-1996 13-03-1996 16-01-1998 30-03-1999
US 5769935 A	23-06-1998	WO 9824003 A	04-06-1998